

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-073692

(43)Date of publication of application : 16.03.1999

(51)Int.Cl.

G11B 7/26

G11B 7/24

(21)Application number : 10-071412

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 05.03.1998

(72)Inventor : TAKAHASHI MAKOTO
KIKUKAWA TAKASHI
KURIBAYASHI ISAMU

(30)Priority

Priority number : 09187546 Priority date : 27.06.1997 Priority country : JP

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To decrease the production time, to obtain stable reflectance from an initial rewriting process and to provide a write-once phase-change type optical recording medium without requiring initialization in a (Ge,Sb)-Te phase-change type optical recording medium in which the initialization treatment of the recording layer is the rate determining step in the production.

SOLUTION: This optical recording medium has a recording layer comprising at least one Te-based thin film and at least one reaction thin film on a transparent substrate, and the Te-based thin film is in contact with the reaction thin film. The Te-based thin film is produced by forming a Te-based material containing ≥ 95 at.% Te. The reaction thin film is produced by forming a (Ge, Sb) material essentially comprising Ge and/or Sb. By mixing the reaction thin film material and Te, a phase-change recording material is produced. After the recording layer is formed, the layer is irradiated with continuous laser light to mix the Te-based thin film material and the reaction thin film material.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-73692

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 1 1 B 7/26

5 3 1

G 1 1 B 7/26

5 3 1

7/24

5 2 2

7/24

5 2 2 Z

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-71412

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月5日

(31) 優先権主張番号 特願平9-187546

(32) 優先日 平9 (1997) 6月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 高橋 真

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 菊川 隆

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 栗林 勇

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 光記録媒体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 記録層の初期化处理が製造の際の律速段階であった (G e, S b) - T e 系相変化型光記録媒体において、製造時間を短縮し、かつ、初回の書き換えから安定した反射率を実現する。また、初期化处理が不要である追記型の相変化型光記録媒体を提供する。

【解決手段】 透明基板上に、少なくとも1層のT e系薄膜と少なくとも1層の反応薄膜とからなる記録層を有し、T e系薄膜と反応薄膜とが接しており、T e系薄膜が、T eを95原子%以上含有するT e系材料を成膜したものであり、反応薄膜が、G eおよび/またはS bを主成分とする (G e, S b) 系材料を成膜したものであり、反応薄膜構成材料とT eとの混合により相変化記録材料が生成するものである光記録媒体。記録層形成後、連続したレーザー光で照射することにより、T e系薄膜構成材料と反応薄膜構成材料との混合を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に、少なくとも1層のTe系薄膜と少なくとも1層の反応薄膜とからなる記録層を有し、Te系薄膜と反応薄膜とが接しており、Te系薄膜が、Teを95原子%以上含有するTe系材料を成膜したものであり、反応薄膜が、Geおよび/またはSbを主成分とする(Ge, Sb)系材料を成膜したものであり、反応薄膜構成材料とTeとの混合により相変化記録材料が生成するものである光記録媒体。

【請求項2】 Te系薄膜が結晶化している請求項1の光記録媒体。

【請求項3】 Te系材料および(Ge, Sb)系材料の少なくとも一方が元素M(Mは、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Hf、Ta、W、Au、Tl、PbおよびBiの少なくとも1種)を含有し、記録層中の元素M含有率が5原子%以下であり、かつTe系材料の元素M含有率が5原子%以下である請求項1または2の光記録媒体。

【請求項4】 Te系薄膜の厚さが7nm以上である請求項1～3のいずれかの光記録媒体。

【請求項5】 透明基板側から反射率を測定したとき、製造直後の反射率 R_0 と、繰り返し記録後の記録層の結晶質部における反射率 R_c と、繰り返し記録後の記録層の非晶質部における最低反射率 R_a との関係が $R_a < R_c \leq R_0$

である請求項1～4のいずれかの光記録媒体。

【請求項6】 レーザー光照射によりTe系薄膜構成材料と反応薄膜構成材料との混合が生じて記録マークが形成され、かつ記録マーク形成時の線速度でレーザー光を照射したときには記録マークの結晶化が不可能である請求項1～5のいずれかの光記録媒体。

【請求項7】 請求項1～5のいずれかの光記録媒体の記録層を連続したレーザー光で照射することにより、Te系薄膜構成材料と反応薄膜構成材料との混合を行う混合処理工程を有する光記録媒体の製造方法。

【請求項8】 混合処理工程において、レーザー光に対する記録層の線速度 V_r を、書き換えを行うときのレーザー光に対する記録層の線速度 V_w に対し $0.2V_r \leq V_w$

となるように制御する請求項7の光記録媒体の製造方法。

【請求項9】 $V_r \leq V_w$

となるように制御する請求項8の光記録媒体の製造方法。

【請求項10】 請求項1～6のいずれかの光記録媒体を製造する方法であって、記録層形成後、50～120℃で熱処理する工程を有する光記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、相変化型の光記録媒体と、その製造方法とに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、高密度記録が可能で、しかも記録情報を消去して書き換えることが可能な光記録媒体が注目されている。書き換え可能型の光記録媒体のうち相変化型のものは、レーザー光を照射することにより記録層の結晶状態を変化させて記録を行い、このような状態変化に伴う記録層の反射率変化を検出することにより再生を行うものである。相変化型の光記録媒体は単一の光ビームの強度を変調することによりオーバーライトが可能であり、DVD-RAMに適用されることから注目されている。

【0003】 相変化型の光記録媒体には、結晶質状態と非晶質状態とで反射率の差が大きいこと、非晶質状態の安定度が比較的高いことなどから、Ge-Te、Sb-Te、Ge-Sb-Teを主成分とする(Ge, Sb)-Te系材料が用いられることが多い。

【0004】 従来の相変化型光記録媒体では、真空成膜装置などを用いて記録層を形成しているため、形成直後の記録層は非晶質状である。これを書き換え型の媒体として利用する場合には、一般に初期化と呼ばれる操作により、記録層を結晶化する必要がある。

【0005】 初期化の方法としては、成膜後に記録層の結晶化温度まで基板を加熱して結晶化させる方法(特開平2-3131号公報)、成膜後にレーザービームを照射して結晶化させる固相初期化と呼ばれる方法(特開平4-366424号公報、同2-201734号公報、同3-76027号公報)、カルコゲン化合物の光特性を利用してフラッシュ光を成膜後の基板に照射し、いわゆる光黒化によって擬似的に結晶化させる方法(特開平4-281219号公報)、高周波を用いて誘導加熱によって結晶化させる方法、成膜中に基板を加熱して結晶化させる方法(特開平2-98847号公報)、第1層目の誘電体を形成し、次いで記録層を形成した後、これを加熱して結晶化し、さらに誘電体を形成する方法(特開平2-5246号公報)などが提案されている。

【0006】 しかし、レーザービーム照射による初期化は長時間を要し、生産性に問題がある。また、媒体全体を加熱する方法では、安価な樹脂基板を使いにくいという問題がある。すなわち、初期化処理の際の加熱によって樹脂基板が歪み、トラッキングなどに支障をきたすようになってしまう。また、フラッシュ光を用いる方法では、完全に結晶化するためには複数回の照射が必要であり、生産性に問題がある。

【0007】 このため、現在、工業的に適当な方法として利用されているのは、バルクイレーザーと呼ばれる装置を用いる方法である。バルクイレーザーは、出力の高

いガスレーザーや半導体レーザーのビームをあまり絞らずに照射して、多数のトラックを一挙に結晶化させる装置である。バルクレーザーでは、記録層を限定的に加熱できるため基板の温度上昇が小さくなるので、耐熱性の低い樹脂基板の利用が可能である。

【0008】しかし、バルクレーザーでは、12cm径の光記録ディスクを初期化するときでさえ数分間程度の時間が必要であるため、光記録ディスク生産工程における律速段階となっている。

【0009】従来の相変化型記録媒体で必要とされた初期化処理を不要とするために、本出願人は、特願平7-47822号において、In-Ag-Te-Sb系の記録層を形成するに際し、Sb+Inをスパッタする工程とAg+Teをスパッタする工程とを分離して設けるか、Sbをスパッタする工程とInをスパッタする工程とAg+Teをスパッタする工程とを分離して設けることを提案している。このような工程により形成された記録層は、少なくとも一部が結晶化している。この方法により形成された記録層は、繰り返し記録を行って層中の元素を十分に拡散および混合した後では、上記したバルクレーザーにより初期化した場合と同様な反射率変化が得られる。

【0010】しかし、上記特願平7-47822号には、(Ge, Sb)-Te系の相変化型記録層の初期化エネルギーを小さくする方法についての記載はない。また、上記特願平7-47822号に記載された光記録媒体では、形成直後から数回目までの書き換えに際しては、従来の相変化型記録媒体と同様に消去率が安定しない。具体的には、形成時に結晶化した領域と書き換え時に結晶化した領域とは反射率が異なるため、書き換え領域が記録層全面に及ぶまでは反射率が安定しないのである。書き換え型のデジタルバーサタイルディスク(DVD-RAM)などで利用されるマークエッジ記録の場合には、このような反射率のばらつきが生じると、マークエッジと誤認されるという問題が生じ得る。

【0011】特開平8-106647号公報には、AgSbTe₂膜とIn-Sb膜とが交互に積層されるか、AgSbTe₂膜とIn膜とSb膜とが交互に積層されたAgInSbTe系人工格子膜よりなる記録層を設けた相変化型記録媒体が記載されている。同公報では、結晶化しているAgSbTe₂膜を用いるために記録層全体の初期化エネルギーがわずかで済むことを、効果のひとつにしている。

【0012】しかし、同公報には、(Ge, Sb)-Te系の相変化型記録層の初期化エネルギーを小さくする方法については、記載がない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、記録層の初期化処理が製造の際の律速段階であった(Ge, Sb)-Te系相変化型光記録媒体において、製造時間

を短縮し、かつ、書き換え初期から安定した反射率を実現することである。また、本発明の他の目的は、初期化処理が不要であり、かつ記録時と同じ線速度では書き換えが不可能な追記型の相変化型光記録媒体を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(10)のいずれかの構成により達成される。

(1) 透明基板上に、少なくとも1層のTe系薄膜と少なくとも1層の反応薄膜とからなる記録層を有し、Te系薄膜と反応薄膜とが接しており、Te系薄膜が、Teを95原子%以上含有するTe系材料を成膜したものであり、反応薄膜が、Geおよび/またはSbを主成分とする(Ge, Sb)系材料を成膜したものであり、反応薄膜構成材料とTeとの混合により相変化記録材料が生成するものである光記録媒体。

(2) Te系薄膜が結晶化している上記(1)の光記録媒体。

(3) Te系材料および(Ge, Sb)系材料の少なくとも一方が元素M(Mは、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Hf、Ta、W、Au、Tl、PbおよびBiの少なくとも1種)を含有し、記録層中の元素M含有率が5原子%以下であり、かつTe系材料の元素M含有率が5原子%以下である上記(1)または(2)の光記録媒体。

(4) Te系薄膜の厚さが7nm以上である上記(1)～(3)のいずれかの光記録媒体。

(5) 透明基板側から反射率を測定したとき、製造直後の反射率 R_0 と、繰り返し記録後の記録層の結晶質部における反射率 R_c と、繰り返し記録後の記録層の非晶質部における最低反射率 R_a との関係が $R_a < R_0 \leq R_c$ である上記(1)～(4)のいずれかの光記録媒体。

(6) レーザー光照射によりTe系薄膜構成材料と反応薄膜構成材料との混合が生じて記録マークが形成され、かつ記録マーク形成時の線速度でレーザー光を照射したときには記録マークの結晶化が不可能である上記(1)～(5)のいずれかの光記録媒体。

(7) 上記(1)～(5)のいずれかの光記録媒体の記録層を連続したレーザー光で照射することにより、Te系薄膜構成材料と反応薄膜構成材料との混合を行う混合処理工程を有する光記録媒体の製造方法。

(8) 混合処理工程において、レーザー光に対する記録層の線速度 V_r を、書き換えを行うときのレーザー光に対する記録層の線速度 V_w に対し $0.2V_r \leq V_w$ となるように制御する上記(7)の光記録媒体の製造方

となるように制御する上記(7)の光記録媒体の製造方

法。

(9)

$$V_r \leq V_s$$

となるように制御する上記(8)の光記録媒体の製造方法。

(10) 上記(1)～(6)のいずれかの光記録媒体を製造する方法であって、記録層形成後、50～120℃で熱処理する工程を有する光記録媒体の製造方法。

【0015】

【作用および効果】従来の(Ge, Sb)-Te系相変化型記録媒体では、スパッタ法により形成された単層の非晶質記録層を加熱・徐冷することにより、初期化(結晶化)する。初期化後、書き換え(オーバーライト)用レーザー光を照射すると、記録パワーを加えた領域では記録層が熔融し、続く急冷により非晶質ないし微結晶となって反射率が低下し、記録マークとなる。一方、消去パワーを加えた領域では変化は生じず、初期化後の反射率が維持される。これ以降の書き換えの際にも、新たに記録マークとする部位で記録パワーを加え、その他の部位では消去パワーを加える。照射前の状態が結晶質であつても非晶質ないし微結晶であつても、記録パワーを加えた部位は全て非晶質ないし微結晶の記録マークとなり、また、消去パワーを加えた部位は全て結晶質となり、オーバーライト記録が可能となる。

【0016】これに対し、本発明の光記録媒体では、Te系薄膜と反応薄膜とを積層した後、通常、混合処理を施す。この混合処理とは、Te系薄膜構成元素と反応薄膜構成元素とを混合するために、レーザー光照射等により記録層を加熱する処理のことである。混合処理により、記録層は、Te結晶相中にGe-Sb等の非晶質相が分散した状態となる。記録層の反射率は、混合処理前は結晶化しているTe系薄膜のために比較的高いが、混合処理により低下する。ただし、混合処理後の反射率は、非晶質部(記録マーク)における反射率よりは高くなる。

【0017】混合処理は、形成直後の記録層を記録可能な状態に変化させるという意味において、従来の相変化型記録媒体における初期化処理と同様である。しかし、従来の初期化処理では、記録層は結晶化して反射率が上がるが、混合処理では、記録層はTe結晶相中に非晶質が分散された状態となり、反射率は低下する。

【0018】混合処理後、上記した従来の相変化型記録媒体と同様な記録および書き換え(オーバーライト)を行うことになる。記録パワーを加えた領域では記録層が熔融し、続く急冷により非晶質ないし微結晶となって記録マークとなる。一方、消去パワーを加えた領域では、GeTe₂やSb₂Te₃等への結晶化が生じて反射率が上昇する。これ以降の書き換えについては、上記した従来の相変化型記録媒体と同様に行われる。

【0019】本発明において、混合処理後、書き換えを

繰り返したときの記録マークおよび結晶質部の反射率変化は、単層の非晶質記録層を初期化した従来の相変化型記録媒体と同等に小さく、反射率の安定性が高い。

【0020】ここで、本発明の光記録媒体において、製造直後(混合処理前)の反射率をR₀とし、繰り返し記録後の記録層の結晶質部における反射率をR_cとし、繰り返し記録後の記録層の非晶質部(記録マーク)における最低反射率をR_aとすると、

$$R_a < R_0 \leq R_c$$

となる。なお、これらの反射率は、基板側から測定した値である。また、非晶質部における最低反射率とは、非晶質化が最も進んで最も反射率が低くなったときの値である。記録層形成直後の反射率R₀は、通常、R_cよりは低くなるが、上記したように結晶化しているTe薄膜のために比較的高くなり、例えばR_cの60%程度以上とすることができる。このため、混合処理の際にレーザー光のフォーカシングを精度よく制御でき、均一な混合処理が可能となる。また、反応薄膜も結晶化している場合には、両薄膜の組成や厚さ等を最適なものとし、かつ、記録層と共に媒体表面に設けられる誘電体層や反射層の材質、厚さ等を最適なものとすることにより、R₀をR_cと同等にできる。このような場合には、混合処理を省略することもできる。

【0021】以下に説明するように、本発明では、レーザー光照射によって混合処理を行う際の媒体の線速度を、従来の初期化処理の際に要求される媒体の線速度よりも著しく速くできるため、生産性が向上する。

【0022】従来の初期化処理では、スパッタ法により形成された単層の非晶質記録層を加熱・徐冷して結晶化する。一方、相変化型記録媒体においてオーバーライトにより非晶質の記録マークを消去する(結晶化する)際にも、記録マークを加熱・徐冷する。形成直後の記録層と記録マークとは非晶質という点では同じであるが両者はエネルギー状態が異なるため、初期化の際にはより高いエネルギーが必要となり、かつ、冷却速度を遅くするために遅い線速度が必要となる。ここで、オーバーライトの際に消去率が-25dB以下となる線速度を書き換え可能な線速度とし、消去率が最も良好となる線速度を書き換え可能な最適線速度と定義すると、初期化に必要な線速度は、書き換え可能な最適線速度の1/3～1/2程度となる。このため、レーザー光の照射により初期化を行う場合には長時間を要するのである。

【0023】これに対し本発明では、混合処理の際のレーザー光に対する記録層の線速度をV_rとし、混合処理後の書き換え可能な最適線速度をV_sとすると、

$$V_r \leq V_s$$

とできる。このため、混合処理に要する時間は、従来の初期化に要する時間よりも著しく短くなる。なお、線速度V_rを速くするためには混合処理の際にレーザー光のパワーを上げればよい。V_rの上限は特にないが、一般

のバルクレーザーや記録装置を用いる場合には、通常、

$$V_v \leq 5 V_s$$

となる。

【0024】また、混合処理の際に線速度 V_v を遅くすれば、低パワーのレーザー光で混合処理が可能となる。このため、従来の初期化と同等の線速度で混合処理を行う場合には、必要なレーザーパワーが極めて小さくて済む。ただし、実用的な速度で混合処理を行うためには、通常、

$$0.2 V_s \leq V_v$$

とすることが好ましい。

【0025】本発明の光記録媒体は、上述した書き換え可能型の他に、追記型として用いることもできる。本発明の光記録媒体を追記型として用いる場合、両薄膜の混合処理は行わない。本発明における追記型記録媒体は、上述した書き換え方法を用いた場合、すなわち、書き換え可能型記録媒体用の駆動装置を用いた場合に、記録は可能であるが消去が不可能なものである。具体的には、記録パワーを加えたときにTe系薄膜と反応薄膜との混合が可能であり、かつ、混合が生じた領域に記録時と同じ線速度で消去パワーを加えたとき、その領域の結晶化が不可能であるものである。本発明の光記録媒体では、製造直後の反射率を比較的高くできると共に、混合処理により反射率を大きく低下させることが可能なため、本発明では初期化が不要でかつ特性の良好な追記型光記録媒体が実現する。なお、このような追記型記録が可能な記録層は、両薄膜の組成や厚さ等を適宜設定することにより実現できる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0027】記録層

本発明の光記録媒体は、透明基板上に、少なくとも1層のTe系薄膜と少なくとも1層の反応薄膜とからなる記録層を有する。記録層中において、Te系薄膜と反応薄膜とは接している。

【0028】Te系薄膜は、Te含有率が95原子%以上、好ましくは97原子%以上であるTe系材料をスパッタ法などにより成膜したものである。Te系薄膜の厚さは、7nm以上であることが好ましい。Te系薄膜中のTe含有率が低すぎてもTe系薄膜が薄すぎても、Te系薄膜の結晶化が困難となり、本発明の効果が実現しなくなる。

【0029】反応薄膜は、Teとの混合により相変換材料が生成される材料を成膜したものであり、具体的には(Ge, Sb)系材料を成膜したものである。(Ge, Sb)系材料は、Geを主成分とするか、Sbを主成分とするか、GeおよびSbを主成分とする。(Ge, Sb)系材料中のGeとSbとの比率は、目的とする記録

層組成に応じて適宜決定すればよい。

【0030】Te系薄膜および/または反応薄膜は、元素Mを含むことが好ましい。Mは、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Hf、Ta、W、Au、Tl、PbおよびBiから選択される少なくとも1種の元素である。元素Mは、非晶質相の安定性を増すためや、信号のS/Nを向上することを目的として添加される。このような効果が高いことから、元素MのうちではSi、Ti、V、Cr、Ni、Zn、Sn、W、PbおよびBiが好ましい。

【0031】元素Mの含有率は、記録層全体で好ましくは5原子%以下、より好ましくは3原子%以下である。記録層中でのM含有率が高すぎると、相変化に伴う反射率変化が小さくなって十分な変調度が得られなくなる。上記のような効果を十分に発揮させるためには、記録層中のM含有率を0.5原子%以上とすることが好ましい。

【0032】なお、元素MをTe系材料に含有させる場合、Te系材料中のM含有率は5原子%以下、好ましくは3原子%以下とする。Te系材料中のM含有率が高すぎると、Te系薄膜をスパッタ法により形成する際にTe微細結晶の生成が元素Mによって抑制されてTe系薄膜の結晶化が生じず、本発明の効果が実現しなくなる。Te系薄膜は、実質的にTeだけ、またはTeと元素Mとだけからなることが好ましい。

【0033】Te系薄膜の厚さおよび反応薄膜の厚さは、目的とする記録層組成(両薄膜混合後の組成)が得られるように、両薄膜の組成に応じて適宜決定すればよい。

【0034】ただし、Te系薄膜の厚さは、好ましくは7nm以上、より好ましくは10nm以上である。Te系薄膜が薄すぎると、Te系薄膜が均質な結晶質膜とならずに非晶質状態となり、本発明の効果が実現しない。なお、Te系薄膜の厚さの上限は、必要とされる記録層厚さと両薄膜の組成とに応じて決定されるが、通常、12nm程度である。

【0035】反応薄膜の厚さは、一般に8~11nm程度である。反応薄膜は連続膜である必要はない。

【0036】なお、本明細書では、各薄膜の厚さを、成膜レート×成膜時間で算出される計算値で表わす。

【0037】記録層は、1層のTe系薄膜と1層の反応薄膜とからだけ構成されていてもよいが、記録層を3層以上の構成とすることにより、混合に必要なエネルギーを小さくすることができる。記録層中に両薄膜が合計で3層以上存在する場合、記録層は、Te系薄膜と反応薄膜とが交互に同数積層された偶数層構成であってもよく、両端が同種の薄膜となる奇数層構成であってもよい。

が、奇数層構成であって記録層両端が反応薄膜であるものが最も好ましい。記録層両端が反応薄膜である構成、すなわち、すべてのTe系薄膜の両側に反応薄膜が存在する構成とすることにより、両薄膜構成材料の混合が迅速かつ均一に行われるので、混合に必要なエネルギーをより小さくすることができる。

【0038】両薄膜の積層数が多すぎると記録層が厚くなりすぎるので、記録層中におけるTe系薄膜と反応薄膜との間の界面の数は、10以下とすることが好ましく、記録層の厚さが50nm以下となるように界面の数を設定することが、より好ましい。記録層が厚すぎると、誘電体層による放熱効果が不十分となって記録マークのエッジが歪みやすくなり、ジッターやエラーレートの悪化を招きやすい。

【0039】なお、記録層が薄すぎると、結晶相の成長が困難となり、相変化に伴う反射率変化が不十分となるので、記録層の厚さは15nm以上とすることが好ましい。

【0040】記録層全体の構成元素の原子比を式I (Ge, Sb, Te, M) により、M_a

で表わしたとき、好ましくは

$0 \leq a \leq 1$ 、

$0 \leq b \leq 1$ 、

$0 \leq c \leq 0.05$

であり、より好ましくは

$0.005 \leq c \leq 0.03$

である。

【0041】追記型光記録媒体では、記録時の線速度に応じた適当な結晶化速度をもつように、aおよびbを適宜決定すればよい。

【0042】一方、書き換え可能型光記録媒体に適用する場合のaおよびbは、より好ましくは

$0.05 \leq a \leq 0.25$ 、

$0.20 \leq b \leq 0.40$

であり、さらに好ましくは

$0.08 \leq a \leq 0.22$ 、

$0.22 \leq b \leq 0.33$

である。書き換え可能型光記録媒体では、aが小さすぎると、記録マークが結晶化しにくくなり、消去率が低くなってしまふ。一方、aが大きすぎると、多量のTeがGeと結合することになり、その結果、Sbが析出して記録マークが形成されにくくなる。bが小さすぎると、Teが多くなりすぎるために高温での保存時に記録マークが結晶化しやすくなって、信頼性が低くなってしまふ。一方、bが大きすぎると、Sbが析出して記録マークが形成されにくくなる。

【0043】cが小さすぎると、元素Mを添加したことによる効果が十分に実現しない。一方、cが大きすぎると、共晶組成からずれてくるため、cの増大に伴って結晶化速度が急激に低くなり、消去率が低下してしまふ。

【0044】記録層の形成方法

上記各態様において、Te系薄膜および反応薄膜の形成は、いずれもスパッタ法により行うことが好ましい。スパッタ法によってTe系薄膜を形成することにより、Te微細結晶の生成が促進されるので、Te系薄膜と反応薄膜との形成が終了した段階で、Te系薄膜に必要とされる結晶化が実質的に完了することになる。スパッタ条件は特に限定されず、例えば、複数の元素を含む材料をスパッタする際には、合金ターゲットを用いてもよく、ターゲットを複数個用いる多元スパッタ法を用いてもよい。なお、Te系薄膜と反応薄膜とは、どちらを先に形成してもよいが、追記型として用いる場合には、記録光入射側にTe系薄膜が存在するように、Te系薄膜を先に形成する。形成順序をこのようにすることにより、記録前が高反射率で記録後が低反射率となる、いわゆるHigh To Low記録が可能となる。

【0045】形成されたTe系薄膜の結晶性が不十分である場合には、記録層を熱処理すればTe系薄膜の結晶化を進めることができるので、必要に応じ結晶化促進のための熱処理を施してもよい。このときの熱処理温度は50～120℃とすることが好ましい。熱処理温度が低すぎると、結晶化に要する時間が長くなりすぎる。一方、熱処理温度が高すぎると、ポリカーボネート等の樹脂基板を用いた場合に基板にダメージを与えてしまふ。熱処理は反射率の向上が飽和するまで行えばよいので、熱処理時間は特に限定されないが、通常、1時間以上、好ましくは3時間以上である。この熱処理は、光記録媒体全体をオープンなどにより加熱することにより行えばよい。

【0046】上記熱処理は、本発明を追記型の光記録媒体に適用する場合に特に有効である。本発明を追記型光記録媒体に適用する場合には、混合処理は行わないので、Te系薄膜の結晶化の程度が重要となる。Te系薄膜の結晶化が進んでいるほど、記録マークとその周囲との間の反射率差を大きくできるので、高い変調度が得られる。また、上記熱処理は、追記型光記録媒体における記録再生特性の安定化にも有効である。記録光照射により記録マークを形成する際には、記録マーク周囲の温度も上昇するので、Te系薄膜の結晶化が不十分であると、記録マーク形成時にその周囲の結晶化が進み、反射率が上がってしまう。このため、再生信号の波形が変形し、ジッターやエラーの悪化原因となる。これに対し、Te系薄膜が十分に結晶化していて反射率が実質的に飽和状態にあれば、記録マーク周囲での反射率上昇は生じない。

【0047】なお、本発明を書き換え可能型光記録媒体に適用する場合には、Te系薄膜の結晶化が不十分であっても混合処理の条件を制御することなどにより解決できるので、上記熱処理は、通常、追記型光記録媒体だけに適用される。ただし、書き換え可能型光記録媒体に適

用した場合でも、混合処理の際にレーザービームのフォーカスサーボが容易になるという利点がある。

【0048】上記熱処理は、Te系薄膜の結晶化の程度の指標ともなる。上記熱処理により記録層の反射率が向上する場合には、Te系薄膜の結晶化が不十分であるということになり、上記熱処理によっても記録層の反射率が向上しない場合、すなわち、反射率が飽和している場合には、十分に結晶化していることになる。ただし、熱処理前の反射率が熱処理後の反射率の95%以上であれば、実用的には十分な特性であるといえるので、熱処理

【0049】混合処理および書き換え

本発明の光記録媒体に対する混合処理は、前述したようにレーザー光照射によって行うことが好ましい。なお、オープンなどにより光記録媒体全体を熱処理することによっても混合処理は可能であるが、Te系薄膜と反応薄膜との間で十分な相互拡散を生じさせるためには比較的高温の熱処理が必要であるため、安価な樹脂基板を用いることが困難となる。

【0050】本発明の光記録媒体に対する書き換えは、前述したように行われる。記録パワーは、パルス状に加えてもよい。一つの信号を少なくとも2回の照射で記録することにより記録マークでの蓄熱が抑制され、記録マーク後端部の膨れ（ティアドロップ現象）を抑えることができるので、C/Nが向上する。また、パルス状照射により消去率も向上する。記録パワーおよび消去パワーの具体的値は、実験的に決定することができる。なお、再生用レーザー光には、記録層の結晶状態に影響を与えない低パワーのものを用いる。

【0051】本発明の光記録媒体への記録に際し、レーザー光に対する記録層の線速度は、通常、0.8~20m/s程度、好ましくは1.2~16m/sである。書き換え可能な最適線速度は、記録層の組成を変更することにより制御することができる。具体的には、例えばTe含有率を高くすることにより、書き換え可能な最適線速度を速くすることができる。

【0052】本発明の光記録媒体は、混合処理、書き換えおよび再生に用いる光を、広い波長域、例えば100~5000nmの範囲から自在に選択できる。

【0053】媒体構造

図1の光記録媒体

本発明の記録媒体の構成例を、図1に示す。この光記録媒体は、基体2上に第1誘電体層31、記録層4、第2誘電体層32、反射層5および保護層6をこの順に設けた片面記録型（単板型）媒体である。なお、この片面記録型媒体を2枚用い、保護層6が内側になるように接着層により接着した両面記録型の媒体にも、本発明は適用できる。また、上記片面記録型媒体と保護基体とを接着層により接着した媒体にも、本発明は適用できる。

【0054】誘電体層31、32

図1において、第1誘電体層31は、記録層の酸化を防ぎ、また、記録時に記録層から基体に伝わる熱を遮断して基体を保護する。第2誘電体層32は、記録層を保護すると共に、記録後、記録層に残った熱を熱伝導により放出するために設けられる。また、両誘電体層を設けることにより、変調度を向上させることができる。

【0055】第1誘電体層および第2誘電体層に用いる誘電体材料は特に限定されず、各種誘電体やそれらの混合物、例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ素、ZnS-SiO₂など、透明な各種セラミックスを用いればよく、また、各種ガラスなどを用いてもよい。また、例えば、La、Si、OおよびNを含有する所謂LaSiONや、Si、Al、OおよびNを含有する所謂SiAlON、あるいはYを含有するSiAlON等も好ましく用いることができる。

【0056】ただし、第1誘電体層および第2誘電体層の少なくとも一方には、屈折率等の特性の最適化のために硫化亜鉛を含有させることが好ましい。以下、硫化亜鉛を含有する誘電体層をZnS含有誘電体層という。ZnS含有誘電体層には、0~1000℃においてその硫化物生成標準自由エネルギーがZnS生成標準自由エネルギーより低い元素（以下、金属元素Aという）を含有させることが好ましい。ZnS含有誘電体層中に金属元素Aを含有させることにより、繰り返しオーバーライトの際のS遊離を抑制することができ、これによりジッター増大を防ぐことができるので、繰り返しオーバーライト可能な回数を増やすことができる。

【0057】金属元素Aとしては、Ce、Ca、Mg、Sr、BaおよびNaの少なくとも1種を用いることが好ましく、硫化物生成標準自由エネルギーが小さいことから、Ceを用いることが特に好ましい。例えば300Kでは、ZnS生成標準自由エネルギーは約-230kJ/mol、CeS生成標準自由エネルギーは約-540kJ/mol、CaS生成標準自由エネルギーは約-510kJ/mol、MgS生成標準自由エネルギーは約-390kJ/mol、SrS生成標準自由エネルギーは約-500kJ/mol、BaS生成標準自由エネルギーは約-460kJ/mol、Na₂S生成標準自由エネルギーは約-400kJ/molである。

【0058】ZnS含有誘電体層中において、全金属元素に対する金属元素Aの比率は、2原子%未満、好ましくは1.5原子%以下、より好ましくは1.3原子%以下である。金属元素Aの比率が高すぎると、繰り返しオーバーライトにより生じるジッター増大を抑制する効果が実現しない。なお、金属元素Aの添加による効果を十分に実現するためには、金属元素Aの比率を好ましくは0.01原子%以上、より好ましくは0.03原子%以上とする。全金属元素中の金属元素Aの比率は、蛍光X線分析やEPMA（電子線プローブX線マイクロアナリシス）などにより測定することができる。なお、金属元素Aの比率を算出する際には、Si等の半金属も金属元

素として扱う。

【0059】誘電体層中において、金属元素Aは、単体、硫化物、酸化物、フッ化物等のいずれの形態で存在していてもよい。

【0060】ZnS含有誘電体層には、硫化亜鉛以外の化合物、例えば、各種酸化物、窒化物、フッ化物等が含有されていることが好ましい。このような化合物としては、例えば、酸化ケイ素(SiO_2 、 SiO)、酸化タantal(Ta_2O_5)、酸化チタン(TiO_2)、酸化ランタン(La_2O_3)、窒化ケイ素(Si_3N_4)、窒化アルミニウム(AlN)、フッ化マグネシウム(MgF_2)、フッ化ナトリウム(NaF)およびフッ化トリウム(ThF_4)の少なくとも1種が好ましい。

【0061】ZnS含有誘電体層中における硫化亜鉛の含有量は、好ましくは50～95モル%、より好ましくは70～90モル%である。ZnSが少なすぎると、熱伝導率が高くなりすぎると共に屈折率が小さくなりすぎ、高C/Nが得られにくくなる。一方、ZnSが多すぎると、オーバーライト耐久性が低くなってしまふ。誘電体層中のZnS含有量は、蛍光X線分析などにより求めたS量とZn量とに基づいて決定し、例えばSに対しZnが過剰であった場合には、過剰なZnは他の化合物、例えばZnOとして含有されているものとする。

【0062】なお、以上ではZnS含有誘電体層中に金属元素Aを含有させる構成について説明したが、ZnS含有誘電体層と記録層との間に金属元素Aを含有する中間層を設ける構成としてもよい。このような中間層としては、例えば、酸化セリウム(CeO_2)単体からなるもの、あるいはZnS-CeO₂混合物からなるものなどが挙げられる。

【0063】第1誘電体層および第2誘電体層の一方だけをZnS含有誘電体層とする場合、他方の誘電体層、すなわち硫化亜鉛を含有しない誘電体層に用いる誘電体材料は特に限定されず、ZnS以外の上記各種誘電体を用いればよい。

【0064】第1誘電体層および第2誘電体層の屈折率は、波長400～850nmの範囲で1.4以上、特に1.8以上であることが好ましい。上記波長範囲は、現在のCDプレーヤの使用波長である780nmや、次世代の記録波長として実用化が進められている630～680nmを含むものであり、本発明の光記録媒体に対し好ましく使用される波長範囲である。

【0065】第1誘電体層31の厚さは、好ましくは50～300nm、より好ましくは100～250nmである。第1誘電体層をこのような厚さとすることにより、記録に際しての基体損傷を効果的に防ぐことができ、しかも変調度も高くなる。第2誘電体層32の厚さは、好ましくは10～30nm、より好ましくは13～20nmである。第2誘電体層をこのような厚さとすることにより冷却速度が速くなるので、記録マークのエッジが明瞭と

なってジッターが少なくなる。また、このような厚さとすることにより、変調度を高くすることができる。

【0066】各誘電体層は、スパッタ法や蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましい。誘電体層中に金属元素Aを含有させるためには、様々な方法を利用することができる。例えば、金属元素AがCeである場合には、Ce単体やCeO₂からなるチップを、誘電体層の主成分となる主ターゲット上に載せたものをターゲットとして用いてもよく、主ターゲット中にCeO₂やその他のCe化合物として含有させてもよい。また、金属元素AとしてCaやMgを用いる場合、上記主ターゲット上にCaOやMgOからなるチップを載せてターゲットとしてもよいが、これらには潮解性があるので、好ましくない。したがって、この場合には、CaF₂やMgF₂からなるチップを主ターゲット上に載せてターゲットとすることが好ましい。金属元素AとしてSr、Ba、Naなどを用いる場合も、潮解性の点で、酸化物チップよりもフッ化物チップを用いるほうが好ましい。また、Ca、Mg、Sr、Ba、Naは、酸化物やこれ以外の化合物として主ターゲット中に含有させて用いてもよい。なお、主ターゲットには、ZnS-SiO₂などのような複合ターゲットを用いてもよく、主ターゲットとしてZnSとSiO₂とをそれぞれ単独で用いるような多元スパッタ法を利用してもよい。

【0067】ZnS含有誘電体層は、Ar中で通常のスパッタ法により形成してもよいが、上記金属元素Aを含有させる場合には、好ましくはArとO₂との混合雰囲気中でスパッタを行う。このような混合雰囲気中でスパッタを行うことにより、繰り返しオーバーライト時のジッター増大を抑える効果が、より高くなる。スパッタ時のO₂導入は、金属元素A単体からなるチップを上記主ターゲット上に載せてスパッタを行う場合に特に有効であるが、金属元素Aの化合物からなるチップを主ターゲットに載せたり、主ターゲットに金属元素Aの化合物を含有させたりする場合にも有効である。スパッタ雰囲気中へのO₂導入量を流量比O₂/(Ar+O₂)で表したとき、この流量比は好ましくは30%以下、より好ましくは25%以下である。O₂導入量が多すぎると、記録パワーは低下するが消去パワーは変化しないため、消去パワーマージンが極度に狭くなってしまい、好ましくない。なお、O₂導入による効果を十分に発揮させるためには、上記流量比を好ましくは5%以上、より好ましくは10%以上とする。

【0068】記録層4

記録層の構成は、前述したとおりである。

【0069】反射層5

反射層の材質は特に限定されないが、通常、Al、Au、Ag、Pt、Cu等の単体あるいはこれらの1種以上を含む合金などの高反射率金属から構成すればよい。反射層の厚さは、30～200nmとすることが好まし

い。厚さが前記範囲未満であると十分な反射率が得にくくなる。また、前記範囲を超えても反射率の向上は小さく、コスト的に不利になる。反射層は、スパッタ法や蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0070】保護層6

保護層は、耐擦傷性や耐食性の向上のために設けられる。この保護層は種々の有機系の物質から構成されることが好ましいが、特に、放射線硬化型化合物やその組成物を、電子線、紫外線等の放射線により硬化させた物質から構成されることが好ましい。保護層の厚さは、通常、0.1~100 μ m程度であり、スピンコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピング等、通常の方法により形成すればよい。

【0071】接着層

接着層を構成する接着剤は特に限定されず、例えば、ホットメルト型接着剤、紫外線硬化型接着剤、常温硬化型接着剤等のいずれであってもよく、粘着剤であってもよい。

【0072】図2の光記録媒体

図2に、本発明の光記録媒体の他の構成例を示す。この構成の光記録媒体では、オーバーライトによるジッター増大を抑制することが可能である。本明細書では、この構成の光記録媒体を、吸収率補正構造の媒体という。以下、吸収率補正構造を選択する理由を説明する。

【0073】相変化型光記録媒体では、結晶-非結晶間の反射率の違いを利用するため、記録マーク以外の領域（結晶状態）における光吸収率（ A_c ）と記録マーク（非結晶状態）における光吸収率（ A_a ）とが異なることが多く、一般に $A_c < A_a$ となっている。なお、 A_c および A_a は、いずれも記録再生用レーザー光の波長における値である。このため、オーバーライト領域が結晶であったか非結晶であったかによって記録感度および消去率が異なることになる。この結果、オーバーライトによって形成される記録マークに長さおよび幅のばらつきが生じて、ジッターが大きくなり、エラーとなることもある。高密度化のために記録マークの両端に情報を担持させるマークエッジ記録を行っている場合には、記録マークの長さの変動の影響を受けやすいため、エラーがさらに多くなってしまう。

【0074】この問題を解決するためには、 A_c を A_a に近づけることが好ましく、より好ましくは $A_c/A_a \geq 0.9$ とし、さらに好ましくは $A_c/A_a \geq 1$ とし、最も好ましくは、潜熱の影響を考慮して $A_c/A_a > 1$ とすることが望ましい。このためには、記録層やそれを挟んで設けられる誘電体層の厚さを制御すればよいが、通常の構造の媒体では、 A_c/A_a を大きくしていくと記録マーク以外の領域における媒体からの反射率（ R_c ）と記録マークにおける媒体からの反射率（ R_a ）との差が小さくなって、 C/N が低くなるという問題が生じてしまう。

【0075】このような事情から、例えば特開平8-124218号公報では、基体上に第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、反射層、第3誘電体層、紫外線硬化樹脂層を順に積層した構成の光学情報記録媒体において、 $A_c > A_a$ とし、反射層として透過性の極薄金属膜、SiまたはGeを用い、第3誘電体層として屈折率が1.5より大きな誘電体を用いる旨の提案がなされている。光透過性の反射層と高屈折率の第3誘電体層とを設けることにより、 $R_c - R_a$ を大きく保ったまま A_c/A_a を上記範囲とすることが可能となる。

【0076】なお、 A_c および A_a は、記録層、誘電体層、反射層等の各層の光学定数と記録再生用レーザー光の波長とから、算出することができる。

【0077】図2に示す光記録媒体は、反射層5を上記特開平8-124218号公報に記載された反射層と同様な構成とし、反射層5と保護層6との間に第3誘電体層33を設けた片面記録型媒体である。この構成においても、図1に示す片面記録型媒体と同様に、2枚を接着して両面記録型媒体としたり、保護基体を接着したりしてもよい。

【0078】図2において反射層5は、光透過率が高い極薄の金属層から構成されるか、記録・再生波長が含まれる近赤外から赤外域にかけての透過率が高いSiやGe等から構成されることが好ましい。反射層の厚さは、記録層の記録マーク以外の領域と記録マークとの間での吸収率差を補正できるように適宜決定すればよい。反射層の好ましい厚さ範囲は構成材料によって大きく異なるので、構成材料に応じて厚さを適宜決定すればよい。例えばAu等の金属を用いる場合には、反射層の厚さを好ましくは40nm以下、より好ましくは10~30nmとし、SiまたはGeを用いる場合には、反射層の厚さを好ましくは80nm以下、より好ましくは30~70nmとする。反射層が薄すぎると C/N の低下を招き、反射層が厚すぎると前述した吸収率補正効果が不十分となる。

【0079】反射層を金属から構成する場合、AuまたはAu合金が好ましい。Au合金としては、Auを主成分とし、Al、Cr、Cu、Ge、Co、Ni、Mo、Ag、Pt、Pd、Ta、Ti、BiおよびSbの少なくとも1種を含むものが好ましい。

【0080】この反射層も、スパッタ法や蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0081】反射層5上に必要に応じて設けられる第3誘電体層33は、好ましくは保護層6よりも屈折率の高い材料から構成する。このような第3誘電体層を設けることにより、前記特開平8-124218号公報記載の発明と同様に、記録マークとそれ以外の領域との間の反射率差を大きく保ったまま、前記 A_c/A_a を大きくすることができる。

【0082】第3誘電体層の構成材料は、第1誘電体層および第2誘電体層の説明において挙げた各種誘電体か

ら選択すればよい。ただし、第3誘電体層は記録層に接していないため、上記金属元素Aを含有させる必要はない。

【0083】第3誘電体層の厚さは、好ましくは30～120nm、より好ましくは40～90nmである。第3誘電体層が薄すぎると信号出力が低くなってしまい、厚すぎると、隣接トラックの信号が消去される現象（クロスイレーズ）が生じてしまう。

【0084】上記したようにAcとAaとを制御する構造では、通常、透明基板の下側から照射される記録再生用レーザー光の一部が透過し、反射層側から出射される。このときの透過率、すなわち入射光に対する透過光の比率は、通常、1%程度以上、特に3%程度以上である。なお、この透過率は、透明基板上に無機層だけが存在する状態で測定した値である。すなわち、図2の構成では保護層6を除いた状態であり、記録層、誘電体層、反射層等の無機層間での多重反射の結果としての透過率を意味する。この透過率は、分光光度計で測定することができる。測定する領域は特に限定されず、結晶質部であっても非晶質部であってもよいが、通常は、グループの存在しない結晶質領域（ミラー部）で測定すればよい。

【0085】図2に示す光記録媒体において、基体2、第1誘電体層31、記録層4、第2誘電体層32および保護層6は、図1に示す光記録媒体と同様な構成とすればよい。

【0086】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0087】実施例1

射出成形によりグループを同時形成した直径120mm、厚さ0.6mmのディスク状ポリカーボネート基体2の表面に、第1誘電体層31、記録層4、第2誘電体層32、反射層5および保護層6を形成し、図1の構成を有する光記録ディスクとした。グループは、幅0.74μm、深さ65nm、ピッチ1.48μmとした。

【0088】第1誘電体層31は、ZnSおよびSiO₂をターゲットとしてスパッタ法により形成した。SiO₂/(ZnS+SiO₂)は15モル%とした。第1誘電体層31の厚さは175nmとした。

【0089】次に、スパッタ法により厚さ11nmのTe系薄膜（Te100%）を、続いて厚さ9nmの反応薄膜（Ge_{0.5}Sb_{0.5}）を形成し、記録層4とした。反応薄膜の組成はICPにより測定した。なお、本明細書の実施例では、記録層に關係する組成をすべて原子比で表わしてある。記録層形成後、結晶状態を電子線回折により調べたところ、Te系薄膜が結晶化していることが確認された。一方、反応薄膜は非晶質であった。

【0090】第2誘電体層32は、第1誘電体層31と同様にして形成した。第2誘電体層32の厚さは20nm

とした。

【0091】反射層5はAl-Crをターゲットに用いてスパッタ法により形成し、厚さは150nmとした。保護層6は、紫外線硬化型樹脂をスピコート法により塗布後、紫外線照射により硬化して形成した。硬化後の保護層厚さは5μmであった。

【0092】このようにして作製した相変化型光記録ディスクを、サンプル1Aとした。

【0093】比較のために、合金ターゲットを用いて単層構造の記録層を形成した以外はサンプル1Aと同様にして、サンプル1Bを作製した。サンプル1Bの記録層の厚さは、サンプル1AのTe系薄膜と反応薄膜との合計厚さと同じとし、また、サンプル1Bの記録層の組成は、サンプル1AのTe系薄膜と反応薄膜とを合わせたものとした。

【0094】製造直後の各サンプルの反射率（R₀）

は、サンプル1Aが16.7%、サンプル1Bが7.9%であった。なお、本明細書の実施例における反射率は、再生光を基板を通して入射させたときに、ディスク評価機のRF信号出力を換算することにより求めた値である。また、測定波長は、特に断らない限り637nmである。

【0095】次に、各サンプルに対し、波長637nm、NA0.6のディスク評価機で下記の処理および評価を行った。なお、記録信号は、1-7RLIとし、パルス分割を行った。

【0096】まず、サンプル1Bを線速度2m/sで回転させながら、出力8mWのレーザー光を照射することにより、記録層の初期化（結晶化）を行った。初期化後、反射率は16.8%に向上していた。また、初期化後、書き換え可能な最適線速度を測定したところ、6m/sであった。したがって、初期化の際の線速度は、書き換え可能な最適線速度の1/3となる。なお、初期化の際の線速度を、書き換え可能な線速度と同じ6m/sとすると、結晶化が不可能であった。

【0097】次に、サンプル1Aを6m/sで回転させながら、出力5mWのレーザー光を照射した。レーザー光照射後、反射率は12.8%に低下し、Te系薄膜と反応薄膜とが混合されたことがわかった。サンプル1Aの書き換え可能な最適線速度を調べたところ、6m/sであった。したがって、書き換え可能な最適線速度と同じ線速度で混合処理が可能であったことがわかる。

【0098】混合処理後のサンプル1Aに対し、記録パワー11mW、消去パワー5mWでオーバーライトを行い、オーバーライトに伴う反射率の変化を調べた。結果を図3に示す。図3には、消去部の反射率R_{top}と、記録マークの反射率R_{bottom}とを示してある。サンプル1Aでは、10回オーバーライト後、結晶質部の反射率

（R_c）が17.8%、非晶質部の反射率（R_a）が8.4%であった。図3から、オーバーライト2回目以降で

安定した反射率が得られていることがわかる。また、混合処理時のパワーと消去パワーとが同じで、混合処理時の線速度と書き換え可能な最適線速度とが同じであることから、混合処理は初期化に比べて、低パワーでしかも迅速に行うことが可能であることがわかる。

【0099】一方、サンプル1Bについても同様なオーバーライトを行ったところ、オーバーライト10回後、結晶質部の反射率(R_c)は17.0%、非晶質部の反射率(R_a)は8.0%であった。

【0100】実施例2

記録層を3層構成としたほかは実施例1のサンプル1Aと同様にして、サンプル2Aを作製した。記録層は、基板側から、反応薄膜、Te系薄膜、反応薄膜の順で形成した。Te系薄膜は、サンプル1Aと同組成で厚さは11nmとし、反応薄膜はサンプル1Aと同組成で厚さは4.5nmとした。記録層の全厚は、サンプル1Aと同じ20nmとなる。電子線回折の結果、Te系薄膜が結晶化していることが確認された。一方、反応薄膜は非晶質であった。サンプル2Aの反射率(R_0)は、15.7%であった。

【0101】サンプル2Aに対し、サンプル1Aと同様に、線速度6m/s、パワー5mWで混合処理を施した。混合処理後の反射率は、13.4%であった。混合処理後、書き換え可能な最適線速度を調べたところ、6m/sであった。

【0102】混合処理後のサンプル2Aに対し、サンプル1Aと同様にしてオーバーライトを行い、オーバーライトに伴う反射率の変化を調べた。結果を図4に示す。サンプル2Aでは、オーバーライト10回後、結晶質部の反射率(R_c)が17.0%、非晶質部の反射率(R_a)が8.6%であった。図4から、オーバーライトによるサンプル2Aの反射率の変化が、図3に示すサンプル1Aの場合よりも小さいことがわかる。サンプル2Aの記録層は、Te系薄膜の両側に反応薄膜が存在する構造であるため、両薄膜の混合がサンプル1Aよりも迅速かつ均一に行われて、初期から反射率が安定したと考えられる。

【0103】実施例3

反応薄膜の組成を $Ge_{0.485}Sb_{0.485}Sn_{0.03}$ としたほかはサンプル1Aと同様にして、サンプル3Aを作製した。サンプル3Aの反射率(R_0)は、16.0%であった。

【0104】サンプル3Aに対し、線速度5m/s、パワー4mWで混合処理を施した。混合処理後の反射率は12.0%であった。混合処理後、書き換え可能な最適線速度を調べたところ、5m/sであった。

【0105】混合処理後のサンプル3Aに対し、サンプル1Aと同様にしてオーバーライトを行ったところ、オーバーライト10回後、結晶質部の反射率(R_c)は17.0%、非晶質部の反射率(R_a)は6.8%であつ

た。反射率は、オーバーライト5回程度で安定した。

【0106】実施例4

まず、厚さ10nmのTe系薄膜(Te100%)をスパッタ法により形成し、次いで、厚さ10nmの反応薄膜(Ge100%)をスパッタ法により形成して記録層とし、また、第1誘電体層の厚さを70nmとし、反射層の厚さを50nmとしたほかはサンプル1Aと同様にして、サンプル4Aを作製した。サンプル4Aの反射率

(R_0)は20.0%であった。電子線回折の結果、Te系薄膜が結晶化していることが確認された。一方、反応薄膜は非晶質であった。

【0107】次に、サンプル4Aを線速度10m/sで回転させながら、消去パワーを加えず記録パワー6mWで1-7RL信号を記録した。記録マークの非晶質部における反射率は11%であった。

【0108】記録後のサンプル4Aについて、記録時と同じ線速度10m/sでレーザー光を照射したところ、レーザー光のパワーによらず記録マークを消去(結晶化)できなかった。消去が可能となったのは、線速度を1m/sまで遅くしたときであった。

【0109】この結果から、本発明では、追記型として使用可能な相変化型光記録媒体を初期化操作なしで実現できることがわかる。

【0110】以上の各実施例の結果から、本発明の効果が明らかである。

【0111】実施例5

射出成形によりグループを同時形成した直径120mm、厚さ0.6mmのディスク状ポリカーボネート基体2の表面に、第1誘電体層31、記録層4、第2誘電体層32、反射層5、第3誘電体層33および保護層6を形成し、図2の構成を有する光記録ディスクとし、これをサンプル5Aとした。グループは、幅0.60μm、深さ50nm、ピッチ1.20μmとした。

【0112】第1誘電体層31は、厚さを130nmとしたほかはサンプル1Aと同様にして形成した。第2誘電体層32は、厚さを15nmとしたほかはサンプル1Aと同様にして形成した。反射層5は、厚さを50nmとし、ターゲットにSiを用いてAr雰囲気中でスパッタ法により形成した。第3誘電体層33は、厚さを60nmとし、ターゲットにZnS(85モル%)—SiO₂(15モル%)を用いてAr雰囲気中でスパッタ法により形成した。保護層6は、サンプル1Aと同様にして形成した。

【0113】記録層4は、サンプル2Aと同じ積層順の3層構成とした。ただし、Te系薄膜の厚さは8.8nmとし、反応薄膜の厚さは3.6nmとした。記録層の全厚は、16nmとなる。電子線回折の結果、Te系薄膜が結晶化していることが確認された。一方、反応薄膜は非晶質であった。

【0114】サンプル5Aの保護層6を除いた状態で基

体 2 側から波長 680nm のレーザー光を照射し、ミラー部（結晶質）における透過率を分光光度計で測定したところ、55.0% であった。なお、サンプル 5 A の波長 680nm における A_c/A_a は、1.25 となる。

【0115】製造直後のサンプル 5 A の反射率 (R_o) は、21.0% であった。なお、この実施例における反射率測定波長は、680nm である。

【0116】次に、サンプル 5 A を 12m/s で回転させながら、出力 8mW のレーザー光（波長 680nm）を照射した。レーザー光照射後、反射率は 18.3% に低下し、Te 系薄膜と反応薄膜とが混合されたことがわかった。サンプル 5 A の書き換え可能な最適線速度を調べたところ、12m/s であった。したがって、書き換え可能な最適線速度と同じ線速度で混合処理が可能であったことがわかる。

【0117】混合処理後のサンプル 5 A に対し、記録再生特性を調べたところ、サンプル 2 A と同様に、初期から安定した特性が得られた。

【図面の簡単な説明】

*

* 【図 1】本発明の光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

【図 2】本発明の光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

【図 3】相変化型光記録媒体に繰り返しオーバーライトを行ったときの結晶質部の反射率 R_{top} と非晶質部の反射率 R_{bottom} とを表すグラフである。

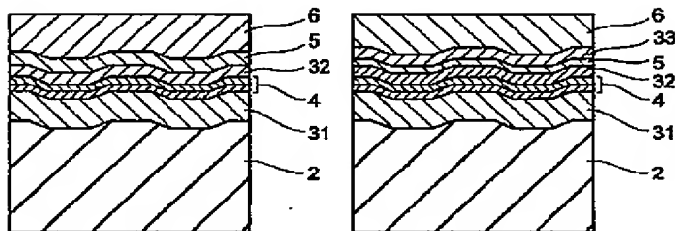
【図 4】相変化型光記録媒体に繰り返しオーバーライトを行ったときの結晶質部の反射率 R_{top} と非晶質部の反射率 R_{bottom} とを表すグラフである。

【符号の説明】

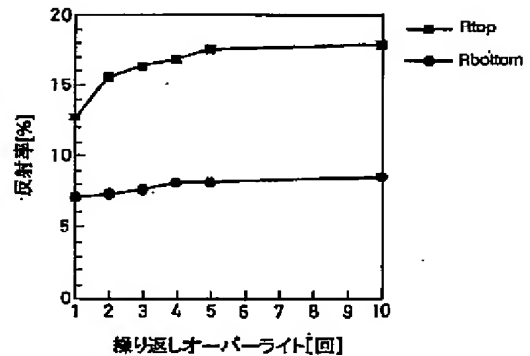
- 2 基体
- 31 第 1 誘電体層
- 32 第 2 誘電体層
- 33 第 3 誘電体層
- 4 記録層
- 5 反射層
- 6 保護層

【図 1】

【図 2】



【図 3】



【図 4】

